

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-178315
(P2000-178315A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 8/46		C 0 8 F 8/46	
C 1 0 M 107/02		C 1 0 M 107/02	
133/44		133/44	
139/00		139/00	A
// C 1 0 N 30: 04			

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-353891	(71) 出願人	59803/547 シェブロン ケミカル カンパニー エル エルシー アメリカ合衆国 カリフォルニア州 サン フランシスコ, マーケット ストリート 555
(22) 出願日	平成11年12月14日 (1999. 12. 14)	(72) 発明者	ジェームス・ジェー・ハリソン アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94947、ノバート、ストーンヘイバン・コ ート 12
(31) 優先権主張番号	0 9 / 2 1 2 0 7 8	(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(32) 優先日	平成10年12月15日 (1998. 12. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアルキレンスクシンイミドおよびその後処理誘導体

(57) 【要約】

【課題】 優れた分散性および高いフルオロカーボンエラストマー併用性を示す新規なポリアルキレンスクシンイミド組成物とその後処理誘導体組成物、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアルケニル誘導体、不飽和酸性試薬共重合体、およびポリアミンの混合物を反応条件下で反応させることにより、スクシンイミド組成物を製造することができる。ポリアルケニル誘導体は、不飽和酸性試薬とポリアルケンが強酸の存在下で反応させることにより合成する。不飽和酸性試薬共重合体は、不飽和酸性試薬とオレフィンの共重合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分からなる混合物を反応条件下で反応させることからなるスクシンイミド組成物の製造方法：

(a) 不飽和酸性試薬とポリアルケンを強酸の存在下で反応させることにより調製した不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体；

(b) (1) 不飽和酸性試薬と(2) オレフィンとの不飽和酸性試薬共重合体；および

(c) アルキレンポリアミン。

【請求項2】 ポリアルケンが最初は約50%より多くのメチルビニリデン異性体を含んでいて、そしてポリアルケンの50%未満がメチルビニリデン末端基を有するように、不飽和酸性試薬との反応前にポリアルケンに強酸で処理する請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項3】 40%未満のポリアルケンがメチルビニリデン末端基を有するように、不飽和酸性試薬との反応前にポリアルケンに強酸で前処理する請求項2に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項4】 ポリアルケンがポリブテンである請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項5】 ポリブテンがポリイソブテンである請求項4に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項6】 ポリアルケンの数平均分子量が500乃至3000である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項7】 請求項1(a)の不飽和酸性試薬が無水マレイン酸である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項8】 不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体を生成させる際の不飽和酸性試薬のポリアルケンに対するモル比が少なくとも1:1である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項9】 強酸が油溶性の強有機酸である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項10】 強酸がスルホン酸である請求項9に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項11】 スルホン酸がアルキルアリアルスルホン酸である請求項10に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項12】 アルキルアリアルスルホン酸のアルキル基が炭素原子数4乃至30を持つものである請求項11に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項13】 スルホン酸がポリアルケンの全重量に対して、0.0025%乃至1%の範囲内の量で存在する請求項10に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項14】 下記の特徴を有する請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法：

(a) 請求項1の成分(b)において、オレフィンが平均14乃至30個の炭素原子を有し、不飽和酸性試薬が無水マレイン酸であり、そして共重合体の数平均分子量が2000乃至4800であり；

(b) 請求項1の成分(c)において、ポリアミンが少なくとも3個の窒素原子および4乃至20個の炭素原子を有し；そして

(c) 混合物が、不飽和酸性試薬共重合体の当量当たり1乃至10当量のポリアルケニル誘導体、および不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体と不飽和酸性試薬共重合体の当量当たり0.4乃至1当量のポリアミンを含有する。

【請求項15】 ポリアミンが少なくとも6個の窒素原子を有する請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項16】 不飽和酸性試薬とポリアルケンとを強酸の存在下で反応させることにより、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体を生成させる際に、不飽和酸性試薬の供給時間が0.4乃至1.2時間である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項17】 ポリアルケニル誘導体を生成させるための反応時間が2乃至6時間である請求項1に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項18】 請求項1に記載の方法により製造されたスクシンイミド組成物。

【請求項19】 20%乃至60%の請求項18に記載のスクシンイミド組成物、および80%乃至40%の有機希釈剤からなる濃厚物。

【請求項20】 主要量の潤滑粘度の油、および少量の請求項18に記載のスクシンイミド組成物からなる潤滑油組成物。

【請求項21】 ガソリンまたはディーゼル燃料の沸点範囲の沸点を有する主要量の炭化水素油、および百万分の10乃至10000部の請求項18に記載のスクシンイミド組成物からなる燃料油組成物。

【請求項22】 請求項18に記載のスクシンイミド組成物を、反応条件下で環状カーボネートまたは線状モノー又はポリカーボネートで処理することにより製造された後処理スクシンイミド組成物。

【請求項23】 環状カーボネートがエチレンカーボネートである請求項22に記載の後処理スクシンイミド組成物。

【請求項24】 後処理スクシンイミド組成物の定量¹³C-NMRスペクトルにおける70/72のピーク比率が少なくとも2である請求項22に記載のスクシンイミド組成物の製造方法。

【請求項25】 請求項18に記載のスクシンイミド組成物を、反応条件下で酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸、およびホウ酸エステルからなる群より選ばれるホウ素化合物で処理することにより製造された後処理ス

【0010】S. T. ロビー、R. E. コーンブレッケ及びJ. A. サップによる論文「ガソリンエンジンの堆積物組成、第二部、一連のVE堆積物への分散剤効果」(Deposit Formulation in Gasoline Engines, Part 2, Dispersant Effects on Sequence VE deposits, JOURNAL OF THE SOCIETY OF TRIBOLOGISTS AND LUBRICATION ENGINEERS、第50巻、12、989～995頁(1994年12月))には、分散剤のアルキル側鎖の長さが堆積物生成抑制性能に影響を及ぼすこと、また窒素レベルが同じなら、試験した低分子量(側鎖1000ダルトン)の分散剤は、試験した高分子量(側鎖2000ダルトン)

トン) のスクシンイミド分散剤よりも劣ることが示されている。

【0011】米国特許第4234435号明細書には、数平均分子量 (M_n) が1500～3200の範囲にある好ましいポリアルケンから誘導される置換基が教示されている。ポリブテンについては、特に好ましい M_n 範囲は1700～2400である。この特許にはまた、スクシンイミドのコハク酸比が少なくとも1.3でなければならないことも示されている。すなわち、ポリアルケンから誘導される置換基の当量当たり少なくとも1.3個のコハク酸基があるべきである。最も好ましくは、コハク酸比は1.5乃至2.5であるべきである。この特許にはさらに、その分散剤は粘度指数の向上をもたらすことが示されている。すなわち、これらの添加剤はそれを含む潤滑剤組成物に流動改質性を付与する。このことはマルチグレード潤滑油での使用には望ましいが、シングルグレード潤滑油では望ましくないと考えられている。

【0012】分散剤および／または清浄剤として有用なポリアミノアルケニルまたはアルキルスクシンイミドや他の添加剤、例えばマンニツヒ塩基は、塩基性窒素を含んでいる。塩基度は分散剤／清浄剤が有すべき重要な性質ではあるが、エンジンによっては使用されているフルオロカーボンエラストマーシールへの初期攻撃には、塩基性窒素による攻撃が関与している信じられている。この攻撃はフッ素イオンの逸失を招き、また実際にシールには亀裂が生じてエラストマーからは他の望ましい物理的性質が失われることになる。アルケニルスクシンイミドの様々な特性を改善するための各種の後処理が当該分野では知られており、米国特許第5241003号明細書には多数の後処理が記載されている。

【0013】米国特許第5266186号明細書の実施例2には、ある種のポリイソブテニルコハク酸無水物付加物(表2の脚注2参照)とエチレンジアミンとを反応させた後、無水マレイン酸／アルファオレフィン共重合体と反応させることによることからなる分散剤の製造が開示されている。この特許には、生成物が硫化鉄分散剤として機能することにより、炭化水素原料油の熱処理により生じる石油精製処理装置のスラッジ堆積物を防止するのに有用であることが教示されている。

【0014】米国特許第5112507号明細書には、はしご構造体の両側が、一般に炭素原子数少なくとも約30、好ましくは炭素原子数少なくとも約50の長鎖のアルキル基またはアルケニル基である、重合によりはしご構造を有する高分子量スクシンイミド分散剤が開示されている。この分散剤は、加水分解安定性およびせん断応力安定性が向上すると記載されており、ある種の無水マレイン酸-オレフィン共重合体とある種のポリアミンとの反応により製造される。その特許にはさらに、重合体に各種の後処理を施してもよいことが教示され、また

重合体を環状カーボネート、線状モノ、ポリカーボネート；ホウ素化合物(例、ホウ酸)、およびフルオロリン酸やそのアンモニウム塩で後処理する手段が記載されている。

【0015】米国特許第5334321号および第5356552号明細書には、ある種の環状カーボネートで後処理したアルケニル又はアルキルスクシンイミドは、フルオロカーボンエラストマーに対する相性が向上し、そして対応する置換無水コハク酸とモル当たり少なくとも4個の窒素原子を持つポリアミンとの反応により、好ましく製造されることが開示されている。

【0016】ヨーロッパ特許出願(EP)0682102A2号公報には、オレフィンと無水マレイン酸の共重合体、非環状炭化水素置換コハク酸アシル化剤、およびアルキレンポリアミンを反応させることからなる製造方法が開示されている。この生成物は、粘度指数向上剤の特性を有する分散剤として使用できる添加剤として、潤滑油組成物において有用であると記載されている。

【0017】「アルキルコハク酸無水物の製造」と題した米国特許第3819660号明細書には、触媒量のp-アルキルベンゼンスルホン酸を使用することにより、分子量168乃至900のアルケンと無水マレイン酸の反応過程においてフマル酸昇華およびタール形成が抑制されること、およびアルケニルコハク酸無水物の収量が増加することが開示されている。

【0018】「不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸物質の油性誘導体の製造法」と題した米国特許第4235786号明細書には、油性でpK_aが4未満の強有機酸、例えばスルホン酸の存在下で行われる、不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸とC₃₀-C₇₀₀のオレフィンのエン反応が開示されている。「ポリアルケニル置換C₄乃至C₁₀のジカルボン酸生成物質の製造法」と題した米国特許第5777025号明細書には、沈降防止量の油性炭化水素置換スルホン酸の存在下で反応を実施することにより、一不飽和C₄カルボン酸のポリアルキレン誘導体を製造する方法が開示されている。

【0019】「不飽和ジカルボン酸物質のポリアルケニル誘導体の製造法」と題したヨーロッパ特許出願第0542380A1号公報には、ジカルボン酸部とポリアルケニル鎖の比率が1:2より小さいモノエチレン的不飽和のC₄-C₁₀のジカルボン酸物質のポリアルケニル誘導体の製造方法が開示されている。その方法は、 M_n が950乃至5000の範囲にあるポリアルケンとモノエチレン的不飽和のC₄-C₁₀のジカルボン酸物質を、1:1より大きいモル比で、150℃乃至260℃の範囲の温度で、重付加を防止する量のスルホン酸の存在下で反応させることからなる。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、スクシンイミド組成物の改良された製造方法を提供する。また本発

明は、潤滑油の分散剤や炭化水素燃料の堆積物防止剤として有用な新規なスクシンイミド組成物を提供する。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法においては、特定の混合物を反応条件下で反応させる。この混合物は、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体、不飽和酸性試薬共重合体、およびアルキレンポリアミンから構成される。不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体は、不飽和酸性試薬とポリアルケンが強酸の存在下で反応させることにより合成される。不飽和酸性試薬共重合体は、不飽和酸性試薬とオレフィンとの共重合体である。その製造方法は、ある面では、強酸触媒の存在下での不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体の生成が、ポリアルケニル誘導体の転化、そして結局は最終スクシンイミドの転化を著しく向上させるという発見に基づいている。

【0022】ある態様では、ポリアルケンは最初は約50%より多くメチルビニリデン異性体を含んでいる。そして50%未満（より好ましくは40%未満）のポリアルケンがメチルビニリデン末端基を有するように、不飽和酸性試薬との反応前にポリアルケンを強酸で処理する。ポリアルケンはポリブテンであることが好ましく、ポリイソブテンがより好ましい。ポリアルケンの分子量は500乃至3000であることが好ましい。ポリアルケニル誘導体の生成および不飽和酸性試薬共重合体の生成に用いられる不飽和酸性試薬は、無水マレイン酸であることが好ましい。ポリアルケニル誘導体を生成する場合に、不飽和酸性試薬のポリアルケンに対するモル比は1:1かそれ以上であることが好ましい。

【0023】強酸は、油性で pK_a が約4未満の強有機酸であることが好ましい。より好ましくはスルホン酸であり、例えばアルキルアールスルホン酸であって、そのアルキル基が炭素原子数が4乃至30のものである。スルホン酸は、ポリアルケンの全重量に対して、0.0025%乃至1%の範囲の量で存在することが好ましい。

【0024】不飽和酸性試薬共重合体は、無水マレイン酸と平均炭素原子数14乃至30のオレフィンとの共重合体であることが好ましい。好ましくは、共重合体の分子量は2000乃至4800である。ポリアミンは、少なくとも3個の窒素原子（より好ましくは、少なくとも6個の窒素原子）と4乃至20個の炭素原子を有することが好ましい。反応混合物は、不飽和酸性試薬共重合体の当量当たり約1乃至10当量のポリアルケニル誘導体、およびポリアルケニル誘導体と不飽和酸性試薬共重合体の当量当たり約0.4乃至1モルのポリアミンを含むことが好ましい。

【0025】本発明はまた、ガソリンまたはディーゼル燃料の沸点範囲の沸点を有する主要量の炭化水素、および百万分の10乃至10,000部の本発明のスクシン

イミド組成物からなる燃料組成物を提供する。

【0026】本発明はまた、主要量の潤滑粘度の基油、および少量の本発明の化合物（「有効成分」）からなる潤滑油組成物を提供する。本発明の有効成分は、有効量で用いることができ、エンジンラッジやワニスの生成を抑制し、かつフルオロカーボンエラストマーエンジンシールとの相性（併用性）を維持するのに非常に効果的である。本発明はまた、約20乃至60重量%の該化合物もしくは混合化合物と、約40乃至80重量%の基油に直接加えるように意図された相溶性の液体希釈剤とからなる濃厚物も提供する。潤滑油組成物および濃厚物はいずれも、他の清浄分散剤を含めて、基油の特性を改善するように意図された他の添加剤を更に含有してもよい。

【0027】対応する後処理誘導体は、反応生成物を所望の後処理によって処理することにより得ることができる。例えば、反応生成物は、環状カーボネートで処理することが好ましく、より好ましくはエチレンカーボネートであり、そして米国特許第4612132号および第5334321号明細書（その内容を本明細書の記載として利用することができる）に記載の手段により処理することが好ましい。ある態様では、スクシンイミドをエチレンカーボネートで後処理すると、その後処理したスクシンイミドの定量 ^{13}C NMRスペクトルにおける70/72のピーク比率は少なくとも2である。本発明の内容について、以下の詳細な記述により明らかにする。

【0028】

【発明の実施の形態】最も広い観点によれば、本発明は、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体、不飽和酸性試薬共重合体、およびアルキレンポリアミンを反応させることによりスクシンイミドを製造する方法において、ポリアルケニル誘導体を強酸の存在下で生成させると、より高い比率で活性成分が得られるという発見に基づくものである。スクシンイミドの高比率の活性成分は直接には、強酸の存在下でポリアルケンと不飽和酸性試薬を反応させて得られるポリアルケニル誘導体の高い転化の結果である。

【0029】また、エチレンカーボネートで後処理したスクシンイミドの有利な特性は、強酸の存在下で生成させたポリアルケニル誘導体を使用することによって得られるものである。例えば、本発明に従って製造されたスクシンイミドは、強酸なしで製造されたスクシンイミドと比較して、活性成分が同じ比率なら、より低い粘度を示すことが判明している。これは、強酸なしで製造されたスクシンイミドは、より多くの未反応ポリアルケンを含んでいるという事実によるものと考えられる。

【0030】さらに、本発明に従って製造されたエチレンカーボネート後処理スクシンイミドは、強酸なしで製造されたエチレンカーボネート後処理スクシンイミドと比較すると、より沢山のエチレンカーボネートの鎖を含

有する。(この鎖は、後処理生成物中に一緒に結合しているヒドロキシエチル基の数に対応する)。エチレンカーボネートの鎖の長さの増加は一般に、スクシンイミドの有利な性質であるとみなされ、分散特性の向上をもたらす。

【0031】本発明は、下記成分からなる混合物を反応条件下で反応させることからなるスクシンイミドの製造方法にある。

(a) 不飽和酸性試薬とポリアルケンを経酸の存在下で反応させることにより調製した不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体；

(b) (1) 不飽和酸性試薬と(2) オレフィンとからの不飽和酸性試薬共重合体；および

(c) アルキレンポリアミン。

【0032】[定義] 本明細書で使用する時、以下の用語は、逆に特に断らない限りは、下記の意味である。「スクシンイミド」は、多数のアミド、イミドなどの、無水コハク酸とアミンの反応によって生成するものも含むと当該分野では了解されている。しかしながら、主生成物はスクシンイミドであり、この用語は一般には、アルケニル、またはアルキル置換コハク酸またはその無水物とポリアミンの反応の生成物を意味するものとみなされている。アルケニルまたはアルキルスクシンイミドは多数の文献に開示され、当該分野ではよく知られている。スクシンイミドの基本的な種類および「スクシンイミド」なる技術用語に含まれる関連物質については、米国特許第2992708号、第3018291号、第3024237号、第3100673号、第3219666号、第3172892号および第3272746号の各明細書に教示されており、それらの開示内容を本明細書の内容として利用することができる。

【0033】「全塩基価」または「TBN」は、試料1グラムにおけるKOHのミリグラムと等価な塩基の量を意味する。よって、高いTBN価は生成物のアルカリ性がそれだけ強いこと、従って保有するアルカリ度が大きいことを反映している。試料のTBNは、ASTM D 2896試験、あるいは任意の他の同様の手段により決定することができる。

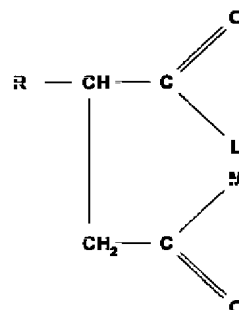
【0034】「コハク酸比」または「コハク酸(塩)化比」は、米国特許第5334321号明細書の第5及び6欄に示された手段および数式に従って算出された比率を意味し、その内容を参照することができる。計算値は、アルケニルまたはアルキル鎖当たりのアルケニル又はアルキルコハク酸無水物中のコハク酸基の平均数を表すと言える。実際には、「コハク酸比」はこれよりも複雑である。アルケニル鎖当たりのコハク酸基の平均数と、アルケニルコハク酸無水物試料中に溶解している樹脂の比率との和の尺度である。%活性成分部分、SAP価およびポリブテンの数平均分子量の測定それだけで、可溶性樹脂およびアルケニル鎖当たりのコハク酸基

の平均数それぞれの寄与を区別するのに不十分である。可溶性樹脂の比率の単独測定は、例えば溶媒抽出またはクロマトグラフィーにより可溶性樹脂を分離することによって行うことができる。

【0035】「PIBSA」は、ポリイソブテニルコハク酸無水物を意味する。「不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体」は、下記式を有する構造を意味する。

【0036】

【化1】

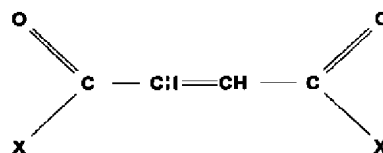


【0037】(式において、Rはポリアルケニル基であり、LおよびMは独立に、-OH、-Cl、-O-、低級アルキル基からなる群より選ばれ、あるいは一緒にアルケニル又はアルキルコハク酸無水物基を形成する-O-である。)

【0038】「不飽和酸性試薬」は、下記一般式のマレイン酸またはフマル酸反応物を意味する。

【0039】

【化2】



【0040】(式中、XおよびX'は、そのうちの少なくとも一方が反応してアルコールをエステル化したり、アンモニウムまたはアミンとアミドまたはアミン塩を形成したり、反応性金属または塩基的に反応する金属化合物と金属塩を形成したり、あるいはアシル化剤として機能することができる基であるならば、XおよびX'は同一でもあるいは異なっているもよい。一般には、Xおよび/またはX'は、-OH、-O-炭化水素、-OM⁺(M⁺は1価の金属を表す)、アンモニウムまたはアミンカチオン、-NH₂、-Cl、-Brであり、そして一緒になってXおよびX'は無水物を形成するような-O-であってもよい。好ましくは、XおよびX'は、両方のカルボキシル機能がアシル化反応の一部となりうるようなものである。無水マレイン酸は好ましい不飽和酸性試薬である。他の好適な不飽和酸性試薬としては、電子欠損オレフィン類、例えばモノフェニルマレイン酸無水物；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノプロ

モ、モノフルオロ、ジクロロ及びジフルオロマレイン酸無水物、N-フェニルマレイミドおよび他の置換マレイミド類；イソマレイミド類；フマル酸、マレイン酸、アルキル水素マレエート及びフマレート類、ジアルキルフマレート及びマレエート類、フマロニル酸およびマレアニン酸類；マレイン酸ニトリル、およびフマル酸ニトリルを挙げることができる。

【0041】SAP価は、アルケニル又はアルキルコハク酸無水物の試料における酸または無水物当量の量の尺度である。一般には、ASTM D94試験などの公知の手段により、あるいはFTIR分光法により測定される。単位は一般に、mg KOH/g 試料として記される。

【0042】アルケニル又はアルキルコハク酸無水物の%活性成分は、クロマトグラフィー技術を用いて求めることができる。この方法は、米国特許第5334321号明細書の第5及び6欄に記載されている。ポリオレフィンのパーセント転化率は、米国特許第5334321号明細書の第5及び6欄の方程式を用いて%活性成分から算出される。特に断らない限りは、百分率は全て重量パーセントであり、分子量は全て数平均分子量である。

【0043】[合成] 本発明の化合物は、所望のポリアルケニル誘導体を、不飽和酸性試薬共重合体およびポリアミンと、反応条件下にて接触させることにより製造することができる。

【0044】一般に上記の方法は、不飽和酸性試薬共重合体モル当たりポリアルケニル誘導体1乃至10当量と、ポリアルケニル誘導体と不飽和酸性試薬共重合体の和の当量当たりポリアミン0.4乃至1当量とを接触させることにより実施する。この反応を行なうには一般に、最初にポリアルケニル誘導体と不飽和酸性試薬共重合体とを一緒に加え、次にポリアミンを加えるのが好都合であることが見い出されている。反応は不活性有機溶媒または希釈剤中で行うことが望ましい。最適な溶媒は、特定の共重合体によって異なり、文献情報あるいは通常の実験から決定することができる。例えば、無水マレイン酸ポリ α -オレフィンの共重合体の場合には、天然油、およびC₉〜C₁₁の芳香族炭化水素溶媒の混合物が容認できる溶媒であることを見い出した。

【0045】反応は、一般には約140℃乃至180℃、好ましくは150℃乃至170℃の範囲の温度で、約1乃至10時間、好ましくは4乃至6時間かけて行う。反応は一般にはほぼ大気圧で行うが、それより高いかあるいは低い圧力も、所望の反応温度および反応物や溶媒の沸点に応じて利用することができる。前に述べたように、二次生成物や副生成物のために、また反応物が一般には混合物であるために、反応生成物は一般には混合物となる。理論的には、例えば反応物として純粋な化合物を用い、そして反応生成物から所望の純粋な化合物を分離することにより、純粋な化合物を得ることも可能

ではある。

【0046】系に含まれる水分、あるいはアミンと無水コハク酸またはマレイン酸部との反応により発生した水分は、共沸、不活性ガストリッピング、あるいは蒸留によって、反応過程で反応系から取り除くことが好ましい。反応過程のいつでも、系を高温（一般には、100℃乃至250℃）および減圧でストリップして、生成物中に存在しうる任意の揮発性成分を除去することができる。

【0047】[不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体] ポリアルケニル誘導体の合成に際しては、ポリアルケンを高温、強酸の存在下で不飽和酸性試薬と反応させて、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体を生成させる。

【0048】ポリアルケニル誘導体のSAP価、ポリオレフィン転化率(%)、不溶性樹脂含量、可溶性樹脂含量、およびコハク酸比は全て、強酸の濃度、不飽和酸性試薬とポリアルケンのモル比(CMR)、不飽和酸性試薬の供給時間(MA供給)、反応温度、およびポリアルケニル誘導体が生成する反応時間(滞留時間)に依存する。これらの反応パラメータは、ポリアルケニル誘導体について所望の特性を得るために変えることができる。不飽和酸性試薬のポリアルケンに対するモル比は、少なくとも1:1であることが好ましい。より好ましくは、そのモル比が1:1乃至4:1の場合である。不飽和酸性試薬の供給時間は、0.4乃至1.2時間であることが好ましい。また、ポリアルケニル誘導体を生成させるための反応時間は2乃至6時間であることが好ましい。

【0049】高い転化を達成するためには、反応は、ポリアルケン、不飽和酸性試薬および強酸を反応温度で接触させて行うのが最も良い。強酸の存在は、ポリアルケンの%転化率を増加させる。強酸の存在はまた、不溶性樹脂を少なくし、可溶性樹脂を少なくし、そしてコハク酸比を低くする。しかし、これは他の反応条件、例えばMA供給時間、不飽和酸性試薬とポリアルケンのモル比(CMR)、反応時間および反応温度にも依存する。

【0050】強酸は、ポリアルケンの末端基二重結合の異性化をもたらすことを見い出している。これは特に、不飽和酸性試薬が存在しないときに正しい。例えば、ポリアルケンの末端基組成が殆どメチルビニリデン異性体から構成されるなら、ポリアルケンの強酸処理は、メチルビニリデン異性体の三置換異性体、四置換異性体、およびまだその構造が決定されていない他の異性体への異性化をもたらす。この異性化は、反応時間、温度および強酸の濃度に依存する。強酸をポリアルケンと不飽和酸性試薬の混合物に加えるなら、ポリアルケンの異性化およびポリアルケンの%転化の増加が得られる。さらに、他の副反応、例えばポリアルケンの二量化、ポリアルケニル誘導体の二重結合の異性化なども起こりうる。これらの副反応も本発明の範囲の一部である。

【0051】この反応の実施の一態様では、一般に最初にポリアルケンと強酸とを加え、ポリアルケンと強酸とを反応させて、ポリアルケンのメチルビニリデン末端基の量を減少させ、次いでそれを不飽和酸性試薬と反応させるのが都合が良いことを見い出している。これは、不飽和酸性試薬の添加前に微量の水分を除去するために通常、ポリアルケンを加熱するので都合が良い。強酸は、バッチサイクル時間の増加をもたらすことなく、この時点で加えることができる。この態様では、不飽和酸性試薬の添加前にポリアルケンを強酸で前処理することが、50%未満（より好ましくは40%未満）のメチルビニリデン末端基を有するポリアルケンを生成させるに十分であって、好ましい。

【0052】これまでに研究者は、多量のメチルビニリデン異性体を含むポリイソブテンなどのポリアルケン類の転化が、より反応性のメチルビニリデン異性体の使用によって向上することを明らかにしている。事実、高い転化率は、多量のメチルビニリデン異性体を含むポリイソブテンから、無水マレイン酸／ポリブテンCMR、反応時間、反応圧または反応温度を増加させることによって得ることができる。本発明の方法は、この方法の改良であるといえる。なぜならば、本発明においては、より高い転化率を得るのに、より高い無水マレイン酸／ポリブテンCMR、反応時間、圧力または温度を要求しないからである。

【0053】本発明の別の態様では、強酸、ポリアルケン及び不飽和酸性試薬を、反応の開始時に一緒に加える。次いで、ポリアルケンのメチルビニリデン末端基の異性化が起こるように温度を上げるが、不飽和酸性試薬との反応は起こらない。次に、メチルビニリデン含量が所望のレベルに達した後、ポリアルキレン誘導体を生成させるためのポリアルケンと不飽和酸性試薬の反応が起こるように、温度を十分に高くする。

【0054】他の態様では、ポリアルケン、強酸および不飽和酸性試薬を全て一緒に加えるか、あるいは最初にポリアルケンと不飽和酸性試薬を加えてもよく、その後に、強酸を加える。その他の可能な添加順序も実行できる（例えば、ポリアルケンと強酸の一部、次に不飽和酸性試薬、その次に残りの強酸）。可能な添加順序は全て本発明の範囲内に含まれる。反応の温度は広範囲に渡って変えることができる。好ましい温度は180℃乃至240℃の範囲にある。圧力は、大気圧、減圧、または過圧であってもよい。好ましい圧力は過圧である。

【0055】（ポリアルケン）ポリアルケンは、一種類のオレフィンの重合体であってもよいし、あるいは二種類以上のオレフィンの共重合体であってもよい。好ましいポリアルケンはポリブテンであり、より好ましくはポリイソブテンである。ポリアルケンの M_n は500乃至3000にあることが好ましい。

【0056】ポリアルケンは、メタロセンオレフィンま

たはアルファオレフィン（例えば、 M_n が500乃至3000のポリエチレン）から生成させることも可能である。メタロセンオレフィンとは、メタロセン触媒を用いて合成される、それらポリオレフィンまたはポリオレフィン混合物を意味する。往々にして、エチレンとアルファオレフィンとの混合物をメタロセン／アルモキサン触媒を用いて共重合すると、無灰分散剤の原料として有用なポリオレフィンが生成する。これらの物質については、ヨーロッパ特許出願第EP440507A2号公報および米国特許第5652202号明細書、およびその中の引用文献に記載されている。

【0057】ポリアルケンの末端基はどのような種類であってもよい。その種類としては、一置換、二置換、両方ともメチルビニリデンでシスおよびトランスの二置換、三置換、および四置換されたものを挙げることができる。二置換または三置換の末端基構造、もしくはそれらの混合物を含むポリオレフィンを好ましく使用することができる。特に好ましく使用できるのは、最初に約50%よりも多くメチルビニリデン異性体を含むポリアルケンであり、そしてそのポリアルケンを、50%未満のポリアルケンがメチルビニリデン末端基を有するように、不飽和酸性試薬との反応前に強酸で処理する。

【0058】（不飽和酸性試薬）「不飽和酸性試薬」は、前記「定義」において定義したように、マレイン酸またはフマル酸反応物を意味する。

【0059】（強酸）「強酸」は、 pK_a が約4未満の酸を意味する。好ましい強酸は油溶性の強有機酸であるが、非有機の強酸も作用する（例、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF など）。より好ましい強酸はスルホン酸である。更に好ましくは、スルホン酸はアルキルアリールスルホン酸である。最も好ましくは、アルキルアリールスルホン酸のアルキル基が炭素原子数4乃至30のものである。スルホン酸は、ポリアルケンの全重量に対して、0.0025%乃至1%の範囲の量で使用する事が好ましい。

【0060】「不飽和酸性試薬共重合体」本発明において用いられる不飽和酸性試薬共重合体は、ランダム共重合体であってもあるいは交互共重合体であってもよく、公知の手段により合成することができる。さらに、大抵の場合、各部類の例は市販されて容易に入手できる。そのような共重合体は、不飽和酸性試薬と共重合体のもう一方の単位の対応する単量体との遊離基反応により合成してもよい。例えば、不飽和酸性試薬、好ましくは無水マレイン酸と、対応する $C_8 \sim C_{48}$ の α -オレフィン、 $C_8 \sim C_{48}$ のポリアルキレン、エチレン、スチレン、1,3-ブタジエン、 C_{3+} のビニルアルキルエーテル、または C_{4+} のビニルアルカノエートとの遊離基反応により、不飽和酸性試薬共重合体を合成することができる。

【0061】無水マレイン酸と低分子量ポリブテンの共重合体は、好適的な共重合体の別の例である。低分子量

ポリブテンの分子量は550かそれより少ない。 C_{12} ～ C_{28} のアルファオレフィンをおましく使用できる。なぜならば、これらの物質は市販されて容易に入手でき、また分子量尾の長さ共重合体の無極性溶媒での溶解度との望ましいバランスを与えるからである。オレフィンの混合物、例えば C_{14} 、 C_{16} および C_{18} の混合物は特に望ましい。

【0062】共重合体の重合度は広範囲にわたって変えることができる。一般には、高分子量の共重合体は、低温で生成させることができ、低分子量の共重合体は高温で生成させることができる。高分子量の共重合体（例えば、10,000を越えるもの）は、時にゲルを含む重合体を生成することがあるので、本発明の重合体としては低分子量の共重合体、すなわち低分子量（例えば、2000～4800）が好ましいことが一般に明らかになっている。

【0063】共重合は、好適な遊離基開始剤の存在下で行われる。一般にはペルオキシド型開始剤、例えばジ（ α -ブチル）ペルオキシド、ジクミルペルオキシド、またはアゾ型開始剤、例えばイソブチルニトリル型開始剤が使用される。ポリ α -オレフィン共重合体の合成手段については、例えば米国特許第3560455号および第4240916号明細書に記載されており、その内容全部を本明細書の内容として利用することができる。両特許には、各種の開始剤についても記載されている。

【0064】共重合体の合成に使用できる好適な溶媒は広範囲にわたっている。アルキル芳香族炭化水素溶媒、例えばトルエン、エチルベンゼン、クメン、 C_9 の芳香族溶媒などは、これらの溶媒を用いて得られる共重合体の分子量が所望の範囲にはいるので、これらが望ましいことを見い出している。しかしながら、溶媒を全く使用しないことも含めて、所望の分子量範囲とする任意の溶媒を用いることができる。

【0065】無水マレイン酸 α -オレフィン共重合体の幾つかの例としては、以下のものがある。ポリ（スチレン- α -オレフィン共重合体）樹脂〔この物質はSMA（商品名）樹脂として知られている。2つの分子量による種類がある〕。低分子量樹脂はSMA樹脂と呼ばれ、ARCOケミカル社から入手でき、スチレンと無水マレイン酸の比率が1:1、2:1および3:1である。高分子量樹脂はモンサント社（商品名：Lytron）、ARCO社（商品名：Dylark）、またはアメリカン・サイアナミド社（商品名：Cypress）によって製造されている。SMA共重合体の別の名称は、Styrolmol、Maron MS、およ

びProvimal ST樹脂である。場合によっては、部分的にエステル化された樹脂も入手可能である。

【0066】ポリ（エチレン- α -オレフィン共重合体）樹脂〔この物質は、モンサント社により商品名EMAとして製造されている〕。それらはMalethamerおよびVinac樹脂とも呼ばれる。ポリ（アルファオレフィン- α -オレフィン共重合体）樹脂は、シェブロン・ケミカル社からPA-18（オクタデセン-1- α -オレフィン共重合体）として入手可能であり、あるいは合成1のようにして合成することができる。あるいはまた、アルファオレフィンの混合物を使用できる。これらの物質については、米国特許第3461108号、第3560455号、第3560456号、第3560457号、第3580893号、第3706704号、第3729450号および第3729451号の各明細書に記載されている。部分的にエステル化されたオレフィン α -オレフィン共重合体樹脂も使用できる。これらの種類の樹脂の例は、Ketjenlube（商品名）樹脂と呼ばれ、AKZO社から入手できる。

【0067】ポリ（イソブテン- α -オレフィン共重合体）樹脂は、ISOBAM（商品名）と呼ばれ、クラレ（株）により製造されている。それらはまたハンフリー・ケミカル社からコードK-66としても入手できる。ポリ（ブタジエン- α -オレフィン共重合体）樹脂は、Maldene（商品名）と呼ばれ、ボーグワーナー（株）により製造されている。ポリ（メチルビニリデン- α -オレフィン共重合体）樹脂は、GAF（株）よりGantrey Anの名称で販売されている。他の名称はVisco Freyである。

【0068】ポリ（酢酸ビニル- α -オレフィン共重合体）樹脂は、モンサント社から入手でき、Lytron 897、898及び899と呼ばれている。それらはまた、ヨーロッパではPouimalya樹脂とも呼ばれている。無水マレイン酸と、 C_{12} ～ C_{18} の α -オレフィンまたはそれらのオレフィン混合物との遊離基重合により製造された共重合体を用いると、非常に良い結果が得られることを見い出している。

【0069】〔ポリアミン反応物〕ポリアミン反応物は、分子当たり少なくとも3個のアミン窒素原子を有することが好ましく、より好ましくは分子当たり4乃至12個のアミン窒素原子を有するべきである。最も好ましいのは、分子当たり約6乃至約10個の窒素原子を有するポリアミンである。ポリアミン分子当たりのアミン窒素原子数は、以下のようにして算出される。

【0070】

【数1】

$$\text{ポリアミン分子中の平均窒素原子数} = \frac{\%N \times M_p}{14 \times 100}$$

【0071】ここで、%N＝ポリアミンまたはポリアミン混合物中の窒素パーセント

M_p ＝ポリアミンまたはポリアミン混合物の数平均分子量

好ましいポリアルキレンポリアミンはまた、約4乃至約20個の炭素原子を含み、アルキレン単位当たり炭素原子数2乃至3であることが好ましい。ポリアミンの炭素対窒素比は1:1乃至10:1であることが好ましい。

【0072】本発明の化合物を生成させるのに使用できる好適なポリアミンの例としては、次のものを挙げることができる。テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、Dow E-100（商品名）重質ポリアミン（ダウ・ケミカル社製、ミッドランド、マイアミ）、およびUnion Carbide HPA-X重質ポリアミン（ユニオン・カーバイド（株）製、ダンベリー、コネチカット）。そのようなアミンには異性体も含まれ、例えば分枝鎖ポリアミン、および炭化水素置換ポリアミンを含む前述の置換ポリアミンがある。HPA-X重質ポリアミン（「HPA-X」）は、分子当たり平均約6.5個のアミン窒素原子を含む。そのような重質ポリアミンは一般に非常に良い結果を与える。

【0073】ポリアミン反応物は、単一化合物であってもよいが、一般には市販のポリアミン類を反映して化合物の混合物である。一般には、市販のポリアミンは1乃至数種の化合物を主とし、示唆された平均組成を持つ混合物である。例えば、アジリジンの重合あるいはジクロロエチレンとアンモニアの反応により合成されたテトラエチレンペンタアミンは、低級アミンと高級アミン両方の構成成分、例えばトリエチレントトラアミン（「TE TA」）、置換ピペラジン、およびペンタエチレンヘキサアミンを有するが、組成は主としてテトラエチレンペンタアミンであって、全アミン組成物の実験式はテトラエチレンペンタアミンのそれに極めて近い。

【0074】好適なポリアミンの他の例として、混合物が全体として分子当たり少なくとも4個の窒素原子を含む場合には、各種の大きさのアミンの混合物を挙げることができる。これらの好適なポリアミンとしては、ジエチレントリアミン（「DE TA」）と重質ポリアミンの混合物がある。好ましいポリアミン混合反応物は、20%DE TAと80%HPA-Xを含む混合物であり；前記の方法により求めると、この好ましいポリアミン反応物は1分子当たり平均約5.2個の窒素原子を含む。

【0075】ポリアミンの合成方法とその反応については、シジウィックの「窒素の有機化学」（THE ORGANIC CHEMISTRY OF NITROGEN、クラレンドンプレス、オックスフォード、1966年）；ノラーの「有機化合物の化学」（CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS、ソンドース、フィラデルフィア、第2版、1957年）、およびカーク／オスマーの「化学工学大辞典」（ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY、第2版、特に第2巻、99-116頁）に詳しく記載されている。

【0076】〔後処理〕本発明のスクシンイミドの分散性は一般に、環状カーボネートとの反応によって更に向上することを見出した。これは結果として、フルオロカーボンエラストマーとの相性（併用特性）に多少の低下をもたらす。しかしながら、このことは一般に分散性の増加を考慮すれば、カーボネート化された後処理重合体の濃度を減らすことによって相殺以上とすることができ

る。環状カーボネートによる後処理は、フルオロカーボンエラストマーシールの無いエンジンに分散剤を使用する場合に特に有利である。得られた変性重合体は、ポリアミノ部の1以上の窒素がヒドロキシ炭化水素オキシカルボニル、ヒドロキシポリ（オキシアルキレン）オキシカルボニル、ヒドロキシアルキレン、ヒドロキシアルキレンポリ（オキシアルキレン）またはそれらの混合物で置換されている。

【0077】環状カーボネートによる後処理は、環状カーボネートとポリアミノ置換基の第二級アミノ基との反応を起こさせるのに十分な条件で行う。反応は一般には約0℃乃至250℃、好ましくは約100℃乃至200℃の温度で行う。一般に、約150℃乃至180℃の温度で最良の結果が得られる。反応は溶媒を用いなくても行なってもよく、重合体と環状カーボネートは、それだけであるいは触媒（酸性、塩基性またはルイス酸触媒など）の存在下でともに適正な比率で結合する。重合体反応物の粘度に応じて、不活性有機溶媒または希釈剤、例えばトルエンまたはキシレンを用いて反応を行うことも望ましい。好適な触媒の例としては、リン酸、三フッ化ホウ素、アルキル又はアリールスルホン酸、アルカリ又はアルカリ性カーボネートを挙げることができる。

【0078】ポリアミノアルケニル又はアルキルスクシンイミドと環状カーボネートの反応は、当該分野では公知であって、米国特許第4612132号明細書に記載されており、その内容全部を参照することができる。一般に、ポリアミノアルケニル又はアルキルスクシンイミドを環状カーボネートで後処理するように記載された手段もまた、本発明のスクシンイミドを後処理するのに利用することができる。1,3-ジオキソラン-2-オン（エチレンカーボネート）は、非常に良い結果をもたらす、また市販されて容易に入手できるので、特に好ましい環状カーボネートである。

【0079】後処理反応に用いられる環状カーボネートのモル電荷は、スクシンイミドのポリアミノ置換基に含まれる塩基性窒素の理論数を基準とすることが好ましい。ところで、1当量のテトラエチレンペンタアミン（「TE PA」）が1当量の無水コハク酸および1当量の共重合体と反応すると、得られるビススクシンイミドは理論的に3個の塩基性窒素を含むことになる。従って、モル電荷2は、2モルの環状カーボネートを各塩基性窒素に対して加えるか、またはこの場合には6モルの環状カーボネートを各モル当量のポリアルキレンスクシンイミドまたはTE PAから合成したスクシンイミドに対して加えることを要求する。環状カーボネートの本発明の方法に用いられるポリアミノアルケニルスクシンイミドの塩基性アミン窒素に対するモル比は、一般には約1:1乃至約4:1の範囲にあるが、好ましくは約2:1乃至約3:1の範囲にある。

【0080】米国特許第4612132号明細書に記載

されているように、環状カーボネートは、ポリアミノアルケニル又はアルキルスクシンイミドの第一級および第二級アミンと反応して、二種類の化合物を生成する。第一に、第一級アミンや幾つかの第二級アミンのような非ヒンダードアミンを含む強塩基が、1当量の環状カーボネートと反応してカルバミド酸エステルを生成させる。第二に、ヒンダード第二級アミンのようなヒンダード塩基が、1当量の同じ環状カーボネートと反応してヒドロキシアルキレンアミン結合を形成する。カルバメート生成物とは異なり、ヒドロキシアルキレンアミン生成物はその塩基度を保持している。従って、環状カーボネートの反応は混合生成物を生じうる。スクシンイミドの塩基性窒素に対する環状カーボネートのモル電荷が約1かそれ以下であるとき、スクシンイミドの第一級および第二級アミンの大部分はヒドロキシ炭化水素カルバミド酸エステルに変化し、幾つかのヒドロキシ炭化水素アミン誘導体も生成する。モル比が1よりも大きくなると、多量のカルバミド酸エステルのポリ(オキシアルキレン)重合体とヒドロキシ炭化水素アミン誘導体が生成し、これもまたヒドロキシエチル基の糸曳きとして知られている。

【0081】本発明のエチレンカーボネート(EC)で後処理した生成物は、意外にも、望ましい特性を示すことが判明した。スルホン酸処理を行って製造された本発明のスクシンイミドのエチレンカーボネート処理は、スルホン酸無しで製造されたスクシンイミドのエチレンカーボネート処理よりも、多量のヒドロキシエチル基の鎖を生じる。これは、EC処理したスクシンイミドの定量 ^{13}C NMRスペクトルを得て、70と72ppmとのピークの面積比を測ることにより見出すことができる。この70/72比は、ヒドロキシエチル基の鎖の量を示唆するものである。より多量の鎖は、スクシンイミドの特性を向上させると思われる。定量 ^{13}C -NMRスペクトルは、約0.05Mのクロムアセチルアセトネートを含む重クロロホルムに、試料を溶解させて得られる。これは、Journal of the American Chemical Society (第97巻、4482頁、1975年)のG. C. レビ及びU. エドランドによる論文に記載されている。本発明のエチレンカーボネート処理生成物の70/72ピークの面積を、強酸無しで製造された一般的な生成物の70/72ピークの面積とともに、表に記した。

【0082】スルホン酸処理生成物並びに未処理生成物の鎖状基の量の比較

試料	70/72比
未処理	1.57
強酸処理	2.11

【0083】本発明の重合体および後処理重合体はいずれも、ホウ酸または同様のホウ素化合物とも反応して、有用性を持つ、本発明の範囲内のホウ酸塩分散剤を生成させる。ホウ酸(ホウ素酸)に加えて、好適なホウ素化

合物の例としては、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸のエステルを挙げることができる。一般に、変性スクシンイミドに対して約0.1当量乃至1.0当量のホウ素化合物を用いることができる。

【0084】カルバメートおよびホウ酸後処理に加えて、両化合物は特性の改善または異なる特性を付与するべく意図された各種の後処理によって後処理してもよいし、あるいは更に後処理を行ってもよい。そのような後処理としては、米国特許第5241003号明細書の第27-29欄に要約された後処理があり、これを本明細書の記載として利用することができる。そのような処理としては、以下の物質による処理を挙げることができる。

【0085】無機亜リン酸または無水物(例えば、米国特許第3403102号及び第4648980号);有機亜リン酸化合物(例えば、米国特許第3502677号);五硫化リン;既述のホウ素化合物(例えば、米国特許第3178663号及び第4652387号);カルボン酸、ポリカルボン酸、無水物および/または酸ハライド(例えば、米国特許第3708522号及び第4948386号);エポキシド、ポリエポキシエートまたはチオエポキシド(例えば、米国特許第3859318号及び第5026495号);アルデヒドまたはケトン(例えば、米国特許第3458530号);二硫化炭素(例えば、米国特許第3256185号);グリシドール(例えば、米国特許第4617137号);尿素、チオ尿素またはグアニジン(例えば、米国特許第3312619号、第3865813号、及び英国特許第GB1065595号);有機スルホン酸(例えば、米国特許第3189544号、及び英国特許第GB2140811号);

【0086】アルケニルシアニド(例えば、米国特許第3278550号及び第3366569号);ジケトン(例えば、米国特許第3546243号);ジイソシアネート(例えば、米国特許第3573205号);アルカンストン(例えば、米国特許第3749695号);1,3-ジカルボニル化合物(例えば、米国特許第4579675号);アルコキシ化アルコール又はフェノールの硫酸塩(例えば、米国特許第3954639号);環状ラクトン(例えば、米国特許第4617138号、第4645515号、第4668246号、第4963275号及び第4971711号);環状カーボネートまたはチオカーボネート、線状モノカーボネートまたはポリカーボネート、またはクロロホルメート(例えば米国特許第4612132号、第4647390号、第4648886号及び第4670170号);窒素含有カルボン酸(例えば、米国特許第4971598号、英国特許第GB2140811号及び第GB2440811号);ヒドロキシ保護クロロジカルボニルオキシ化合物(例えば、米国特許第4614522号);

【0087】ラクタム、チオラクタム、チオラクトンまたはジチオラクトン（例えば、米国特許第4614603号及び第4666460号）；環状カルバメート、環状チオカルバメートまたは環状ジチオカルバメート（例えば、米国特許第4663062号及び第4666459号）；ヒドロキシ脂肪族カルボン酸（例えば、米国特許第4482464号、第4521318号及び第4713189号）；酸化剤（例えば、米国特許第4379064号）；五硫化リンとポリアルキレンポリアミンの組合せ（例えば、米国特許第3185647号）；カルボン酸またはアルデヒドまたはケトンと硫黄または塩化硫黄の組合せ（例えば、米国特許第3390086号及び第3470098号）；ヒドラジンと二硫化炭素の組合せ（例えば、米国特許第3519564号）；アルデヒドとフェノールの組合せ（例えば、米国特許第3649229号、第5030249号及び第5039307号）；アルデヒドとジチオリン酸のオージエステルの組合せ（例えば、米国特許第3865740号）；

【0088】ヒドロキシ脂肪族カルボン酸とホウ酸の組合せ（例えば、米国特許第4554086号）；ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、その後にホルムアルデヒドとフェノールの組合せ（例えば、米国特許第4636322号）；ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、その後に脂肪族ジカルボン酸の組合せ（例えば、米国特許第4663064号）；ホルムアルデヒドとフェノール、その後にグリコール酸の組合せ（例えば、米国特許第4699724号）；ヒドロキシ脂肪族カルボン酸またはシュウ酸、その後にジイソシアネートの組合せ（例えば、米国特許第4713191号）；リンの無機酸又は無水物またはその部分又は全硫黄類似物とホウ素化合物の組合せ（例えば、米国特許第4857214号）；有機二価酸、その後に不飽和脂肪酸、その後にニトロソ芳香族アミン、その後に任意にホウ素化合物、その後にグリコレート化剤の組合せ（例えば、米国特許第4973412号）；アルデヒドとトリアゾールの組合せ（例えば米国特許第4963278号）；アルデヒドとトリアゾール、その後にホウ素化合物の組合せ（例えば、米国特許第4981492号）；環状ラクトンとホウ素化合物の組合せ（例えば、米国特許第4963275号及び第4971711号）。

【0089】〔潤滑油組成物および濃厚物〕本発明の組成物は、潤滑油中で清浄剤および分散剤として有効な濃度でフルオロカーボンエラストマーシールと相溶性がある。このように使用するとき、変性ポリアルキレンスクシンイミド添加剤は通常、全組成物に対して1乃至5%（重合体の乾燥物量基準で）、そして好ましくは3%未満（重合体の乾燥物量または活性成分基準で）で存在する。乾量または活性成分基準は、組成物（例えば、潤滑油組成物、潤滑油濃厚物、燃料組成物、または燃料濃厚物）の残部に関連して添加剤の量を決定するときに、本

発明の有効成分だけを考慮することを示唆するものである。希釈剤および他の不活性成分は除外される。特に示唆しない限り、潤滑油および最終組成物または濃厚物を記述する際に、乾燥物量または有効成分含量は、ポリアルキレンスクシンイミドに関して意図されたものである。これには、本発明の新規なポリアルキレンスクシンイミド、および分散剤として機能する混合反応生成物中の他の反応生成物または副生成物も含まれる。

【0090】本発明の添加剤組成物と一緒に使用される潤滑油は、鉱油であってもよいし、あるいは潤滑粘度の合成油であってもよく、好ましいのは、内燃機関のクランクケースでの使用に適したものである。クランクケース潤滑油は一般には、粘度が0#F（-17.8℃）で約1300cStから210#F（99℃）で22.7cStである。潤滑油は、合成または天然の原料から誘導されたものであってもよい。本発明において基油として使用できる鉱油としては、パラフィン系石油、ナフテン系石油、および潤滑油組成物に通常使用されるその他の石油を挙げることができる。合成油としては、炭化水素合成油および合成エステルの両方を挙げることができる。有用な合成炭化水素油としては、適正な粘度を有するアルファオレフィンの液体ポリマーを挙げることができる。特に有用なものは、1-デセン三量体などC₈乃至C₁₂のアルファオレフィンの水素化液体オリゴマーである。同様に、適正な粘度のアルキルベンゼン、例えばジドデシルベンゼンも用いることができる。有用な合成エステルとしては、モノカルボン酸やポリカルボン酸と、モノヒドロキシアルカノールやポリオールとのエステルを挙げることができる。代表的な例としては、ジドデシルアジベート、ペンタエリトリールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジラウリルセバケートなどがある。モノ及びジカルボン酸とモノ及びジヒドロキシアルカノールの混合物から合成された複合エステルも用いることができる。炭化水素油と合成油のブレンドも有用である。例えば、10乃至25重量%の水素化1-デセン三量体と75乃至90重量%の150SUS（100#F）鉱油のブレンドは、優れた潤滑油ベースとなる。

【0091】組成物中に存在していてもよい他の添加剤としては、清浄剤（過塩基性および非過塩基性）、錆止め剤、抑泡剤、腐食防止剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、酸化防止剤、摩耗防止剤、ジチオリン酸亜鉛、およびその他公知の各種添加剤を挙げることができる。

【0092】本発明の変性スクシンイミドは、分散剤および清浄剤として油圧作動油や船舶用クランクケース潤滑油などに使用することもできる。そのような目的で使用する場合には、変性スクシンイミドは潤滑油に0.1乃至5重量%（重合体の乾燥物量基準で）、好ましくは0.5乃至5重量%（重合体の乾燥物量基準で）添加される。

【0093】添加剤濃厚物もまた、本発明の範囲に含まれる。本発明の濃厚物は通常、90乃至10重量%の有機液体希釈剤と10乃至90重量%（重合体の乾量基準で）の本発明の添加剤を含む。一般に、濃縮物は輸送や貯蔵の際の取り扱いを容易にするために十分な希釈剤を含んでいる。濃厚物に適した希釈剤としては、濃厚物を容易に潤滑油と混合して潤滑油組成物を調製できるためには、任意の不活性希釈剤、好ましくは潤滑粘度の油を挙げることができる。希釈剤として使用できる好適な潤滑油は一般に、100#F（38℃）でのセイボルトユニバーサル粘度（SUS）が約35乃至500秒の範囲にあるが、他の潤滑粘度の油も用いることができる。

【0094】〔燃料組成物および濃縮物〕一般に燃料組成物は、燃料基材百万部当り、約10乃至10,000重量部のポリアルキレンスクシンイミドを含む。好ましくは燃料組成物は、基材燃料百万部当り約30乃至2,000重量部のポリアルキレンスクシンイミドを含む。これは、不活性成分、例えば希釈剤や、スクシンイミドの製造により生じた任意の未反応アルケンまたはポリ α -オレフィンなどを除いた有効成分の量を基準としている。他の清浄剤が存在するならば、変性スクシンイミドはもっと少量で使用してもよい。最適な濃度は特定の基材燃料および他の添加剤の存在によって異なるが、日常手段により決定することができる。

【0095】本発明の組成物はまた、沸点が約150#

F乃至400#Fの範囲にある不活性で安定な親油性有機溶剤を用いることにより、燃料濃厚物としても配合することができる。好ましくは、脂肪族または芳香族炭化水素溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、またはより高沸点の芳香族炭化水素または芳香族シンナーが用いられる。炭化水素溶剤と組み合わせて、イソプロパノール、イソブチルカルビノールおよびn-ブタノールなどの炭素原子数約3乃至8の脂肪族アルコールも、燃料添加剤と一緒に使用するのに適している。本発明の燃料濃厚物は一般に、本発明の組成物を有効成分基準で約20%乃至60%含む。

【0096】

【実施例】本発明について更に、以下の実施例により説明する。これらの実施例は特に有利な方法の態様を示すものである。なお、実施例は本発明を説明するためのものであって、それによって本発明が限定されるものではない。

【0097】〔メチルビニリデン濃度の影響〕下記の表は、ポリブテンとC₄~C₃₀のスルホン酸を異なる温度で反応させることにより求めた平衡メチルビニリデン濃度を示す。これは、定量¹³C-NMR分光法を用いて決定した。最初の%メチルビニリデン（%MV含量）は84%であった。

【0098】

【表1】

表1 ポリブテン試料の平衡%メチルビニリデン濃度

スルホン酸（ppm）	温度（#K）	%MV含量
264	373	50
264	413	40
264	433	39
264	473	30
264	493	27
1039	373	36
1039	423	37
1039	433	32
1039	473	28
1039	493	30
4973	373	32
4973	393	21
4973	413	24
4973	453	22
4973	473	23
4973	493	22

【0099】〔不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体の合成〕以下の実施例では、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体の各種の例の合成について記載する。

【0100】〔比較例A〕スルホン酸無しの熱PIB

SAの合成

12Lのステンレス鋼反応器に、4000gのグリッサル2200ポリブテン（1.74モル、81%メチルビニリデン含量）を入れた。これを15分間で232℃まで

加熱して試料を脱水し、そして圧力を24.7 Psiaまで上げた。これに356 gの無水マレイン酸、MA (3.63モル)を、一定速度で0.6時間かけて加えた。無水マレイン酸/ポリブテンCMRは2.0であった。これを6時間かけて232℃まで加熱した。次いで、過剰の無水マレイン酸を減圧下で除去した。生成物を濾過し、冷却した。この生成物のSAP価は58.6 mg KOH/g試料であり、82%の活性成分を含有していた。沈降レベルは0.17%であった。

【0101】[比較例B-F] MA供給、CMR、滞留時間などを変えて比較例Aを繰り返した。これらを表2に記す。

【0102】[実施例1] スルホン酸触媒PIBSAの合成

250 ppmのC₄~C₃₀のアルキルスルホン酸(1.0 g)をポリブテンと一緒に反応器に加えたこと以外は、比較例Aの操作に正確に従った。その後、無水マレイン酸を加えて反応を完了した。この生成物のSAP価は55.0 mg KOH/g試料であり、90%の活性成分を含有していた。沈降レベルは0.45%であった。

【0103】[実施例2] 転位ポリブテンからのスルホン酸触媒PIBSAの合成

全部で1000 ppmのC₄~C₃₀のアルキルスルホン酸(4.0 g)をポリブテンと一緒に反応器に加えたこと以外は、実施例1の操作に正確に従った。その後、ポリブテンとアルキルスルホン酸の混合物を1.5時間か

けて232℃まで加熱した。このとき、ポリブテンの%メチルビニリデン含量は、FTIRスペクトルの890 cm⁻¹ピークの検査により求めて、初期値の40%未満まで下がった。次に、無水マレイン酸を加えて反応を完了した。この生成物のSAP価は54.6 mg KOH/g試料であり、91%の活性成分を含有していた。沈降レベルは0.26%であった。

【0104】[実施例3] 少なくとも25%転化後にスルホン酸を加えることによるスルホン酸触媒PIBSAの合成

250 ppmのC₄~C₃₀のアルキルスルホン酸(1.0 g)を、ポリブテンが所望の生成物に67.7%転化した後に加えたこと以外は、実施例1の操作に従って実施した。これは、試料の%活性成分を測定した後、それを%転化に変換することにより求めた。また、無水マレイン酸/ポリブテンCMRは3.0であった。全反応時間は2時間であった。この生成物のSAP価は59.3 mg KOH/g試料であり、92%の活性成分を含有していた。沈降レベルは0.4%であった。

【0105】[実施例4-16] 多数の異なる反応条件下での2300 MWポリブテンと無水マレイン酸および強酸の反応

反応条件を変えて、スルホン酸触媒PIBSAの多数の他の例を合成した。これらをまとめて表2に示す。

【0106】

【表2】

表2 Mw2300のポリブテンと無水マレイン酸及び強酸との、
232℃、24. 7Psiaでの反応における実験データ

実施例	C ₄ -C ₃₀ スルホン酸 (ppm)	強酸以前 の転化	MA 供給	MA CMR	滞留 時間	SAP 価	% 活性 成分	PIB Mn	コハク酸 比	% 沈降物
A	0	-	0.6	2.0	6	58.6	82.3	2094	1.42	0.17
1	250	0%	0.6	2.0	6	55.0	89.6	2094	1.21	0.45
2	250*	0%	0.6	2.0	6	54.6	90.5	2094	1.19	0.26
3	250	66.6%	1.2	3.0	2	59.3	92.3	2094	1.27	0.4
B	0	-	0.4	1.5	6	51.8	78.9	2094	1.30	0.1
4	1000	0%	0.4	1.5	6	46.8	83.1	2094	1.11	0.09
C	0	-	0.5	1.75	6	55.0	80.1	2094	1.36	0.14
5	1000	0%	0.5	1.75	6	48.5	86.0	2094	1.11	0.13
6	1000	0%	0.6	2.0	6	53.3	89.8	2094	1.17	0.34
D	0	-	0.5	1.5	6	51.6	80.1	2269	1.36	0.09
7	80	0%	0.5	1.5	6	52.0	82.6	2269	1.35	0.06
8	250	57.6%	1.0	2.5	2	54.9	90.1	2094	1.20	0.20
9	250	>25%	1.0	2.5	2	54.2	88.4	2240	1.29	0.6
10	250	0	1.2	3.0	2	57.2	91.4	2094	1.24	-
11	250	>25%	1.2	3.0	2	59.3	90.8	2240	1.39	0.5
12	250	>25%	1.2	3.0	2	58.6	89.5	2240	1.39	1.0
13	1000	>25%	1.2	3.0	3	53.2	90.0	2240	1.32	-
14	250	70.8%	1.0	3.5	3	61.6	94.0	2094	1.30	1.3
E	0	-	1.0	3.5	6	59.8	80	2431	1.73	1.1
15	1000	0%	1.0	3.5	6	52.8	90.9	2431	1.33	0.7
16	500	>25%	1.2	3.0	2	57.7	92.2	2240	1.32	0.4
F	0	-	0.62	1.60	1.5	50	78	-	-	0.02

* 実施例2では、無水マレイン酸を加える前にスルホン酸を加えた。
メチルビニリデン含量は、無水マレイン酸の添加前に40%未満まで減少した。

【0107】[実施例17-29] 多数の異なる反応条件下での1000MWポリブテンと無水マレイン酸および強酸の反応
反応条件を変えて、スルホン酸触媒PIBSAの多数の他の例を合成した。これらをまとめて表3に示す。

【0108】[比較例G-K] スルホン酸触媒無しで、分子量1000のポリブテンを用いて合成したPIBSAの多数の例を表3に記す。

【0109】

【表3】

表3 Mw1000のポリブテンと無水マレイン酸及び強酸との、
232℃、24.7Psiaでの反応における実験データ

実施例	C ₄ -C ₃₀ スルホン酸 (ppm)	強酸以前の 転化	MA 供給	MA CMR	滞留 時間	SAP 価	% 活性 成分	PIB Mn	コハク酸 比	% 沈降物
G	0	0%	1.0	1.35	6	112.6	85.2	1115	1.48	0.01
17	1000	0%	1.0	1.35	6	107.6	89.3	1116	1.34	0.04
H	0	0%	1.0	1.7	6	132.0	88.1	1115	1.71	0.06
I	0	0%	1.0	1.7	6	134.3	89.0	1115	1.73	0.04
18	50	0%	1.0	1.7	6	126.7	82.7	1115	1.57	0.06
19	150	0%	1.0	1.7	6	126.3	83.0	1115	1.56	0.13
20	250	0%	1.0	1.7	6	123.8	83.4	1115	1.49	0.13
21	250	0%	1.0	1.7	6	123.4	83.7	1115	1.48	0.05
22	250	0%	1.0	1.7	6	124.4	83.6	1115	1.49	0.04
23	250	67.6%	1.0	1.7	6	126.1	83.4	1115	1.52	0.02
24	250	80.9%	1.0	1.7	6	130.1	84.0	1115	1.56	0.04
25	250	83.6%	1.0	1.7	6	133.6	84.0	1115	1.51	<0.01
26	500	0%	1.0	1.7	6	119.4	83.1	1115	1.43	0.15
27	1000	0%	1.0	1.7	6	123.0	83.6	1115	1.47	0.13
28	10000	0%	1.0	1.7	6	79.8	88.5	1115	1.29	0.17
J	0	0%	1.4	2.0	6	149.5	82.2	1115	1.86	0.02
K	0	0%	1.4	2.0	6	149.1	81.5	1115	1.89	0.03
29	1000	0%	1.4	2.0	6	132.5	84.2	1115	1.59	0.14

【0110】表2および3の実施例の結果は、スルホン酸触媒を用いて合成したPIBSAの%活性成分が、触媒を存在させないで合成したPIBSAの%活性成分よりも高いことを示している。さらに、スルホン酸触媒を用いて合成したPIBSAのコハク酸比は、触媒を存在させないで合成したPIBSAのコハク酸比よりも低かった。

【0111】以下の実施例では、不飽和酸性試薬のポリアルケニル誘導体、共重合体およびアミンからのスクシンイミドの合成について記載する。

〔実施例30〕 アミンとしてHPA、強酸触媒を用いて合成されたMW2300のPIBSA、およびC₁₂～C₂₄のアルファオレフィン共重合体を用いたスクシンイミドの製造

スルホン酸触媒を用いることにより合成された実施例3のPIBSA151.11g(0.08モル)を、希釈油92.62gに溶解し、そしてこれに、C₉の芳香族炭化水素溶媒に溶けているC₁₂～C₂₄のアルファオレフィン無水マレイン酸共重合体48.1g(SAP価128.9mgKOH/g試料、0.055モル)を加えた。共重合体/PIBSAのCMR(無水物の当量を基準として)は、この実施例では0.69であった。これ

を100℃まで加熱し、そしてこれに、重質ポリアミン、HPA22.77g(0.083モル)を加えた。アミン/無水物CMRは0.61であった。これを7時間かけて165℃まで加熱した。約29gのC₉の芳香族炭化水素溶媒および約3.1mLの水分を採取した。生成物は2.49%Nを含み、TBNが56.4であり、そして100℃の粘度が448cStであった。この生成物、および条件を変えて製造した他の生成物のデータを表4に記す。

【0112】〔実施例31〕 エチレンカーボネート処理分散剤の製造

実施例30の生成物240.41gに、エチレンカーボネート8.7g(0.1モル)を加えた。これを5時間かけて165℃まで加熱した。この物質の化学的および物理的性質を表4に記す。

【0113】〔実施例32-36〕 その他のスクシンイミドの製造

反応条件を変えて製造したその他のスクシンイミドについても表4に示す。

【0114】

〔表4〕

表 4

実施例	P I B S A 実施例	共重合体 / P I B S A C M R	E C / B N C M R	アミン / 無水物 C M R	% N	T B N	粘度 1 0 0 °C (c S t)
3 0	3	0 . 6 9	0	0 . 6 1	2 . 4 9	5 6 . 4	4 4 8
3 1	3	0 . 6 9	1 . 6	0 . 6 1	2 . 3 1	3 4 . 5	5 9 4 0
3 2	2	0 . 8 6	0	0 . 6 9	2 . 2 9	5 5 . 0	1 5 3
3 3	2	0 . 8 6	1 . 7	0 . 6 9	2 . 1 3	2 9 . 5	1 4 2 0
3 4	2	0 . 4 3	0	0 . 4 5	1 . 3 4	2 7 . 4	1 6 6
3 5	2	0 . 4 3	2 . 0	0 . 4 5	1 . 2 6	1 6 . 9	3 9 2
3 6	1 3	0 . 3 2	1 . 9 3	0 . 4 9	1 . 2 9	1 6 . 8	8 9 6
L	F	0 . 4 3	2 . 0	0 . 4 5	1 . 2 6	1 5 . 2	5 5 1

【0115】表4のデータは、各種の共重合体／P I B S AのCMR、E C／B N（エチレンカーボネート／塩基性窒素）のCMR、およびアミン／無水物のCMRを用いて、容易にスクシンイミドを製造できることを示している。実施例35のスクシンイミドは1.26%Nで最終粘度が392cStであったが、強酸触媒を用いることなく製造した対応するスクシンイミドよりも粘性が低かった。このスクシンイミド（比較例L）は、MA供給0.62時間、MAのCMR1.60、および滞留時間1.5時間を用いて合成したP I B S Aから製造したものである。そのP I B S AのSAP価は50mg KOH/g試料であり、78%の活性成分を含有していた（比較例F）。比較例Lで製造したスクシンイミドの粘度は1.26%Nで551cStであった。これは、実施例35の粘度よりも高く、本発明の生成物を用いるとより低粘度の生成物が得られることを示唆している。

【0116】本発明について特定の態様に関して説明してきたが、本発明は、添付した請求項の真意および範囲から逸脱することなしに当該分野の熟練者によってなされる各種の変更や置換を包含するものである。

【0117】

【発明の効果】本発明の強酸触媒を用いる製造方法を利用することにより、ポリアルケニル誘導体のパーセント転化率を高め、ひいてはスクシンイミドの転化率を著しく向上させることができる。また、本発明の方法により製造された新規なポリアルキレンスクシンイミド組成物およびその後処理誘導体組成物は、従来法による組成物よりも窒素含量が同じであれば粘度が低く、分散性およびフルオロカーボンエラストマーとの併用性に優れており、潤滑油の分散剤や炭化水素燃料の堆積物生成防止剤として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 1 0 N 40:25

識別記号

F I

(参考)

(72)発明者 アナトリー・オノブチュエンコ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州
94518、コンコード、デビット・レーン
1309

(72)発明者 ウィリアム・アール・ルー・ジュニア
アメリカ合衆国、カリフォルニア州
94510、ベネシア、ローズ・ドライブ 895